

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087278 A1

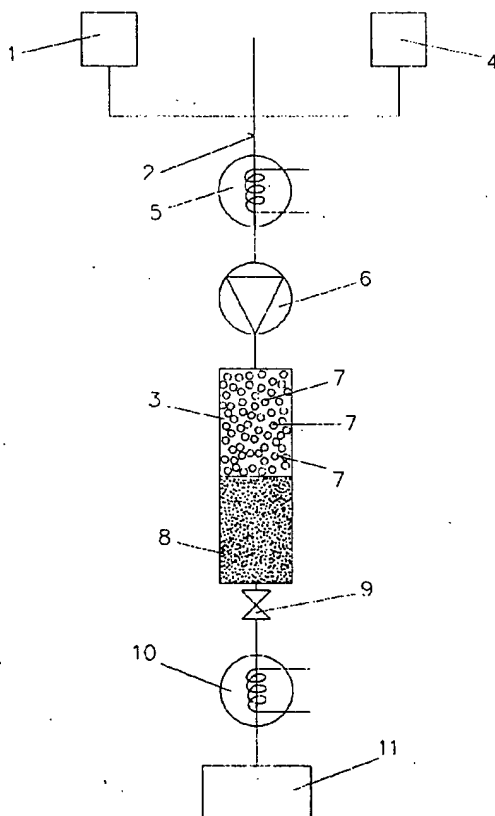
PCT

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11C 3/00,
C07C 67/08, 69/533</p> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT03/00101</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum:
7. April 2003 (07.04.2003)</p> <p>(25) Einreichungssprache: Deutsch</p> <p>(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch</p> <p>(30) Angaben zur Priorität:
A 569/2002 12. April 2002 (12.04.2002) AT</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ENERGEA UMWELTECHNOLOGIE GMBH [AT/AT]; Freudenauer Hafenstrasse 8-10, A-1020 Wien (AT).</p> | <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ERGÜN, Nurhan [AT/AT]; Wipplingerstrasse 31, A-1010 Wien (AT).
PANNING, Peter [AT/AT]; Hauptstrasse 21, A-7033 Pötsching (AT).</p> <p>(74) Anwalt: KRAUSE, Peter; Sagerbachgasse 7, A-2500 Baden (AT).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (Gebrauchsmuster), CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK (Gebrauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE (Gebrauchsmuster), EE, ES, FI (Gebrauchsmuster), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO,</p> |
|--|--|

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR THE ESTERIFICATION OF FATTY ACIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUR VERESTERUNG VON FETTSÄUREN



(57) Abstract: The invention relates to a method and system for the esterification of fatty acids and/or fatty acids contained in fats and oils with low monovalent alcohols, especially methanol. Acids, especially sulphuric acid, dissolved in lower alcohols, especially methanol and/or exclusively in lower alcohols, especially in methanol with ion exchange resins, are added to the fatty acids. The interphases of the mixtures are increased in the reaction section (3) by means of high or strong dynamic shearing cutting forces and/or turbulence. The esterification begins at high pressure and the pressure is reduced during esterification, whereby the pressure loss maintains a high interphase. Said reaction is carried out in the reaction section (3) at a high temperature.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Veresterung von Fettsäuren und/oder von in Fetten und Ölen enthaltenen Fettsäuren mit niederen einwertigen Alkoholen, insbesondere Methanol. Die Fette werden mit Säure, beispielsweise Schwefelsäure, gelöst in niederen Alkoholen, insbesondere in Methanol und/oder nur in niederen Alkoholen, insbesondere in Methanol mit Ionenaustauscherharzen versetzt. In einer Reaktionsstrecke (3) werden die Phasengrenzflächen der Mischung durch hohe bzw. starke, dynamische Scherkräfte und/oder Turbulenzen vergrößert. Die Veresterung beginnt unter hohem Druck und der Druck wird während der Veresterung abgebaut, wobei der Druckverlust eine hohe Phasengrenzfläche aufrecht hält. Diese Reaktion wird in der Reaktionsstrecke (3) bei hoher Temperatur durchgeführt.

WO 03/087278 A1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

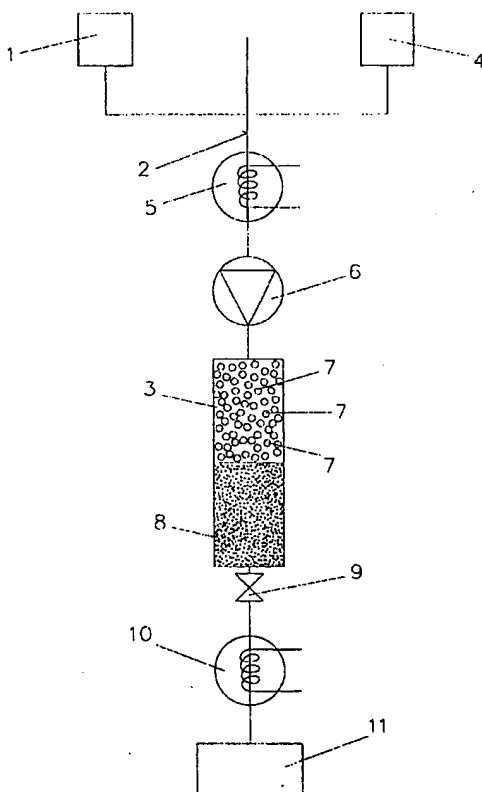
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087278 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11C 3/00, C07C 67/08, 69/533
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT03/00101
- (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 2003 (07.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: A 569/2002 12. April 2002 (12.04.2002) AT
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ENERGEA UMWELTECHNOLOGIE GMBH** [AT/AT]; Freudenauer Hafenstrasse 8-10, A-1020 Wien (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ERGÜN, Nurhan** [AT/AT]; Wipplingerstrasse 31, A-1010 Wien (AT). **PANNING, Peter** [AT/AT]; Hauptstrasse 21, A-7033 Pötsching (AT).
- (74) Anwalt: **KRAUSE, Peter**; Sagerbachgasse 7, A-2500 Baden (AT).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (Gebrauchsmuster), CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK (Gebrauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE (Gebrauchsmuster), EE, ES, FI (Gebrauchsmuster), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR THE ESTERIFICATION OF FATTY ACIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUR VERESTERUNG VON FETTSÄUREN



(57) Abstract: The invention relates to a method and system for the esterification of fatty acids and/or fatty acids contained in fats and oils with low monovalent alcohols, especially methanol. Acids, especially sulphuric acid, dissolved in lower alcohols, especially methanol and/or exclusively in lower alcohols, especially in methanol with ion exchange resins, are added to the fatty acids. The interphases of the mixtures are increased in the reaction section (3) by means of high or strong dynamic shearing cutting forces and/or turbulence. The esterification begins at high pressure and the pressure is reduced during esterification, whereby the pressure loss maintains a high interphase. Said reaction is carried out in the reaction section (3) at a high temperature.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Veresterung von Fettsäuren und/oder von in Fetten und Ölen enthaltenen Fettsäuren mit niederen einwertigen Alkoholen, insbesondere Methanol. Die Fette werden mit Säure, beispielsweise Schwefelsäure, gelöst in niederen Alkoholen, insbesondere in Methanol und/oder nur in niederen Alkoholen, insbesondere in Methanol mit Ionenaustauscherharzen versetzt. In einer Reaktionsstrecke (3) werden die Phasengrenzflächen der Mischung durch hohe bzw. starke, dynamische Scherkräfte und/oder Turbulenzen vergrößert. Die Veresterung beginnt unter hohem Druck und der Druck wird während der Veresterung abgebaut, wobei der Druckverlust eine hohe Phasengrenzfläche aufrecht hält. Diese Reaktion wird in der Reaktionsstrecke (3) bei hoher Temperatur durchgeführt.

WO 03/087278 A1

WO 03/087278 A1



RU, SC, SD, SE, SG, SK (Gebrauchsmuster), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren und Anlage zur Veresterung von Fettsäuren

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Veresterung von Fettsäuren und/oder von
in Fetten und Ölen enthaltenen Fettsäuren mit niederen einwertigen Alkoholen,
insbesondere Methanol, wobei die Fettsäuren mit starken Mineralsäuren,
beispielsweise Schwefelsäure, gelöst in niederen Alkoholen, insbesondere in
Methanol und/oder nur in niederen Alkoholen, insbesondere in Methanol, mit
10 sauren Ionentauscherharzen versetzt werden. Ferner betrifft die Erfindung auch
eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

- Aus den Lehrbüchern der organisch- präparativen Chemie z.B. „Organikum“
13.Aufl.1974 S.441ff oder Weygand/Hilgetag, „Organisch- Chemische
15 Experimentierkunst, 4. Aufl. 1970, S 377 ff ist bekannt, dass Carbonsäure- bzw.
Fettsäureester durch Veresterung der freien Säuren mit niederen Alkoholen
vorzugsweise bei Siedetemperatur der Alkohole in Gegenwart von starken
Säuren, wie Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Sulfonsäuren verestert werden
können.

- 20 Ein Verfahren zur Veresterung eines aus der „Glycerinphase“ isolierten
Fettsäure/Fettsäureestergemisches wird in der EP 708 813 A beschrieben, wobei
die aus der Neutralisation der „Glycerinphase“ erhaltenen freien Fettsäuren mit
Methanol und konz. Schwefelsäure als Katalysator zwei Stunden auf 85 °C erhitzt
25 werden, wobei der Gehalt an freien Fettsäuren von ca. 50 % auf 12,5 %
zurückgeht und das ganze Gemisch ohne weitere Behandlung einer
alkalikatalysierten Umesterung zugeführt wird und die Katalysatorsäure über den
Umesterungsprozess ausgeschleust wird.

- 30 Weitere Verfahren zur Veresterung von freien Fettsäuren werden in der
EP 127 104 A, der EP 184 740 A und der US 4 164 506 A beschrieben, wobei die
freien Fettsäuren in einem Gemisch mit Fettsäuretriglyceriden vorliegen und die

Veresterung durch Erhitzen mit Methanol bei 65 °C mit Schwefelsäure oder einer Sulfonsäure als Katalysator durchgeführt wird.

- 5 Der gravierende Nachteil all dieser bekannten Verfahren liegt aber darin, dass dieser Schritt der Veresterung einen enormen Zeitaufwand erfordert. So muß bei einer derartigen Veresterung in der Regel 2 bis 3 Stunden gerührt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren der eingangs
10 zitierten Art zu schaffen, das eine rationelle Herstellung in einer wirtschaftlich vertretbaren Anlage, vorzugsweise in einer industriellen Großanlage, erlaubt, aber auch Kleinanlagen in die Wirtschaftlichkeit bringt.

Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass in einer Reaktionsstrecke die Phasengrenzflächen der Mischung durch hohe bzw. starke, dynamische Scherkräfte und/oder Turbulenzen vergrößert werden, wobei die Veresterung unter hohem Druck beginnt und der Druck während der Veresterung
20 abgebaut wird, wobei der Druckverlust eine hohe Phasengrenzfläche aufrecht hält und dass diese Reaktion in der Reaktionsstrecke bei hoher Temperatur durchgeführt wird.

Mit der Erfindung ist es erstmals möglich, ein Vorprodukt für die Erzeugung von
25 Biodiesel durch basisch-katalysierte Umesterung bereit zu stellen. Es wird also die Möglichkeit geschaffen, Dieselmotoren, so genannten ÖKO-Diesel oder Biodiesel, mit allen seinen Vorteilen unter optimalen ökologischen Produktionsbedingungen herzustellen. Durch die Erfindung werden positive wirtschaftspolitische und ökologische Argumente geschaffen, die anregen, die Rolle von erneuerbarer
30 Energie und Rohstoffen wieder intensiver zu überdenken.

Ein weiterer überraschender Vorteil ergibt sich durch die Erfindung, nämlich auch am Sektor der Abfallbeseitigung bzw. bei der Problemstoffentsorgung. Durch die

Erfindung ist es auch möglich Altspeiseöl, auch mit einem hohen Anteil an Fettsäuren, ökologisch wieder und weiter zu verwerten. Der Einsatz von Altspeiseöl ist beim erfindungsgemäßen Verfahren durch die hohe Reinheit der Endprodukte bedenkenlos möglich.

5

Mit der vorliegenden Erfindung wird die Möglichkeit geschaffen, die Reaktion durch die Vergrößerung der Grenzflächen und durch dynamische Vorgänge bei der Veresterung zu beschleunigen. Durch die hohen bzw. starken dynamischen Turbulenzen werden praktisch die Tropfen der Flüssigkeitsphasen wirksam
10 verkleinert, wodurch also viel kleinere Tropfen entstehen, somit eine viel größere Oberfläche gegeben ist und das chemische Gleichgewicht schneller erreicht wird. Die Einstellung des Gleichgewichtes beträgt mitunter weniger wie eine Minute. Daraus resultiert eine immense Verkürzung der Reaktionszeit. Dieses erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht für das so genannte
15 Absetzverfahren geeignet, da die Absetzzeiten durch die feine Verteilung der Tropfen zu lange dauern würden.

Nach einem besonderen Merkmal der Erfindung liegt der Druck am Beginn der Reaktionsstrecke bei 2 bis 500 bar, insbesondere bei 50 bis 200 bar und ganz
20 besonders zwischen 70 und 150 bar. Vorteilhaft ist dabei, dass durch den hohen Druck das Methanol flüssig bleibt.

Gemäß einem weiteren besonderen Merkmal der Erfindung wird die Reaktion in der Reaktionsstrecke bei einer Temperatur von 50 bis 300°C, insbesondere bei 80
25 bis 150°C, durchgeführt. Durch die hohe Temperatur wird in vorteilhafterweise die hohe Reaktionsgeschwindigkeit erreicht.

Nach einer Ausgestaltung der Erfindung werden die hohen Scherkräfte bzw. starken dynamischen Turbulenzen durch mechanische Einbauten erzeugt. Diese
30 Art des Gerätes ist einfach im Aufbau und dadurch auch wartungsarm im Betrieb. Die Turbulenzen entstehen in erster Linie durch die rasche Strömung der Mischung um die Einbauten. Darüber hinaus ist ein derartiger Reaktor billig äußerst raumsparend.

Gemäß einer anderen Ausgestaltung der Erfindung werden die großen Phasengrenzflächen durch Ultraschall erzeugt. Die Integration eines Ultraschallgerätes hat sich als vorteilhaft erwiesen, da damit durch große Grenzflächen die Veresterung gezielt beschleunigt werden kann.

- 5 Nach einem weiteren besonderen Merkmal der Erfindung wird der Reaktionsstrecke eine unturbulente Nachreaktionsstrecke nachgeschaltet. Durch die Verweildauer des Reaktionsgemisches in der Nachreaktionsstrecke wird eine Steigerung des Veresterungsgrades erreicht.
- 10 Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung wird in der Nachreaktionsstrecke ein Druck, vorzugsweise der Ausgangsdruck der Reaktionsstrecke aufrechterhalten oder gegebenenfalls weiter abgebaut. Auch die Aufrechterhaltung des Druckes trägt zur Verbesserung des Veresterungsgrades bei. Entsprechend bestimmten Vorgaben im Veresterungsprozess kann aber auch ein weiterer Druckabbau von
- 15 Vorteil sein.

- Nach einer besonderen Weiterbildung der Erfindung wird die Nachreaktionsstrecke mit stark sauren Ionenaustauschern gefüllt. Bei einer Prozessführung mit Ionenaustauschern entfällt in bekannter Weise die Versetzung
- 20 der Fette mit Säuren. Auch mit einem derartigen Prozess wird ein optimaler Veresterungsprozess erzielt.

- Es ist aber auch Aufgabe der Erfindung eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens zu schaffen.

- 25 Die erfindungsgemäße Anlage ist dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstrecke ein mit gleichen oder verschieden großen Kugeln gefülltes Rohr ist und/oder gegebenenfalls Einbauten wie Leitbleche, Propeller od. dgl. aufweist. Die vorteilhaften Turbulenzen entstehen in erster Linie durch die rasche Strömung
- 30 der Mischung um die Kugeln oder Einbauten.

Nach einer anderen Ausgestaltung der Erfindung ist in der Reaktionsstrecke ein Ultraschallgerät vorgesehen. Die Integration eines Ultraschallgerätes hat sich als

vorteilhaft erwiesen, da damit durch große Grenzflächen die Umesterung gezielt beschleunigt werden kann.

5 Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist der Reaktionsstrecke ein Erhitzer vorgeschaltet und gegebenenfalls der Reaktionsstrecke oder der Nachreaktionsstrecke ein Kühler nachgeschaltet. Durch den Erhitzer kann das Reaktionsgemisch auf die gewünschte hohe Temperatur gebracht und mit dem Kühler entsprechend den Vorgaben für den Prozess abgekühlt werden.

10 Nach einer Weiterbildung der Erfindung ist zum Einbringen der Flüssigkeit in die Reaktionsstrecke eine Pumpe, insbesondere eine Hochdruckpumpe, vorgesehen. Die Integration einer Hochdruckpumpe hat sich vorteilhafterweise deshalb bewährt, da die Turbulenzen für die Umesterung eine hohe Dynamik und damit eine große Grenzfläche erzielen.

15

Die Erfindung wird an Hand eines Ausführungsbeispielles, das in der Zeichnung dargestellt ist, näher erläutert.

20 Die Fig. zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens zur Veresterung von Fettsäuren.

Gemäß der Fig. fließt aus einem Behälter 1 der Rohstoff, beispielsweise höhere, gesättigte und/oder ungesättigte Fette pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, die freie Fettsäuren enthalten, in eine Zuleitung 2 zu einer Reaktionsstrecke 3.

25 Insbesondere eignet sich das Verfahren bei Fetten, die einen höheren oder hohen Anteil, vorzugsweise mehr als 5%, an freien Fettsäuren aufweisen. Dieses Verfahren kann beispielsweise bei der Erzeugung von Fettsäuremethylester eingesetzt werden, wodurch eine hohe Wirtschaftlichkeit gewährleistet werden kann.

30

Natürlich kann das Verfahren auch bei reinen Fettsäuren angewandt werden.

Aus dem Behälter 4 wird der niedere Alkohol, insbesondere das Methanol, mit der Säure, insbesondere der Schwefelsäure, in die Zuleitung 2 zur Reaktionsstrecke 3 gepumpt.

- 5 Dieses Reaktionsgemisch wird über einen Erhitzer 5, der vor der Reaktionsstrecke 3 angeordnet ist, auf die entsprechende Temperatur gebracht. Die Reaktion in der Reaktionsstrecke 3 wird bei einer Temperatur von 50 bis 300°C, insbesondere bei einer Temperatur von 80 bis 150°C, durchgeführt.
- 10 Dieses erhitzte Reaktionsgemisch wird über eine Hochdruckpumpe 6 in die Reaktionsstrecke 3 eingebracht. In der Reaktionsstrecke 3 wird das Reaktionsgemisch hohen Scherkräften ausgesetzt, wodurch starke dynamische Turbulenzen erzeugt werden. Dies führt dazu, dass die Phasengrenzflächen des Reaktionsgemisches immens vergrößert werden. Diese hohen Scherkräfte bzw.
- 15 starken dynamischen Turbulenzen werden durch mechanische Einbauten in der Reaktionsstrecke 3 erzeugt.

- Die mechanischen Einbauten in der Reaktionsstrecke 3 können verschieden oder gleich große Kugeln 7 sein. Es können aber auch, gegebenenfalls zusätzlich,
- 20 Einbauten wie Leitbleche, Propeller od. dgl. vorgesehen werden.

- Zur Vergrößerung der Phasengrenzfläche des Reaktionsgemisches könnte auch ein Ultraschallgerät Verwendung finden. Dieses Gerät kann natürlich auch zusätzlich zu den mechanischen Einbauten vorgesehen werden.

- 25 Durch die hohen bzw. starken dynamischen Turbulenzen werden praktisch die Tropfen der Flüssigkeitsphasen wirksam verkleinert, wodurch also viel kleinere Tropfen entstehen, somit eine viel größere Oberfläche gegeben ist und das chemische Gleichgewicht schneller erreicht wird. Die Einstellung des
- 30 Gleichgewichtes beträgt mitunter weniger wie eine Minute. Daraus resultiert eine immense Verkürzung der Reaktionszeit.

In der Reaktionsstrecke 3 wird ein Teil des am Beginn der Reaktionsstrecke 3 herrschenden Druckes abgebaut.

5 Zur Steigerung des Veresterungsgrades kann der Reaktionsstrecke 3 eine unturbulente Nachreaktionsstrecke 8 nachgeschaltet sein, die das Reaktionsgemisch, gegebenenfalls unter dem Ausgangsdruck der Reaktionsstrecke 3, beruhigt. Dazu weist die Nachreaktionsstrecke 8 an ihrem Ende ein Druckhalteventil 9 auf. Sollte es dem Prozessablauf aber entgegenkommen, kann in der Nachreaktionsstrecke 8 der Druck auch abgebaut
10 werden.

Entsprechend einem alternativen Prozessablauf ohne Zusatz von Säure, insbesondere Schwefelsäure, am Beginn der Reaktionsstrecke 3, ist in der Nachreaktionsstrecke 8 ein stark saurer Ionentauscher, insbesondere ein
15 Ionentauscherharz, vorgesehen.

Der Nachreaktionsstrecke 8 ist ein Kühler 10 nachgeschaltet, der das Reaktionsgemisch wieder entsprechend abkühlt, bevor es in einem Behälter 11 zur weiteren Verarbeitung gesammelt wird.
20

Abschließend sei der Ordnung halber darauf hingewiesen, dass in der Zeichnung einzelne Bauteile und Baugruppen zum besseren Verständnis der Erfindung unproportional und maßstäblich verzerrt dargestellt sind.

PATENTANSPRÜCHE

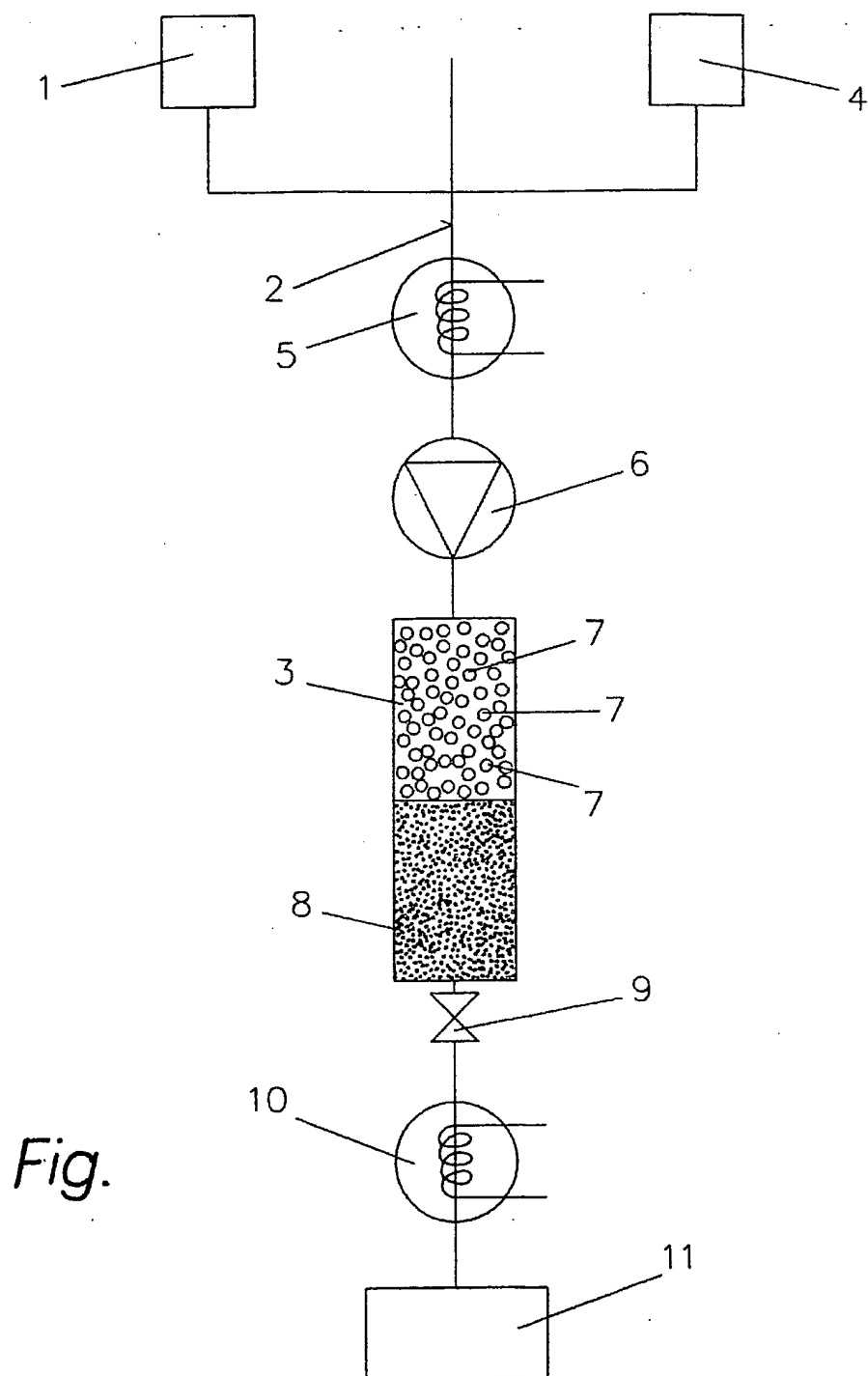
- 5 1. Verfahren zur Veresterung von Fettsäuren und/oder von in Fetten und Ölen
enthaltenen Fettsäuren mit niederen einwertigen Alkoholen, insbesondere
Methanol, wobei die Fettsäuren mit starken Mineralsäuren, beispielsweise
Schwefelsäure, gelöst in niederen Alkoholen, insbesondere in Methanol
10 und/oder nur in niederen Alkoholen, insbesondere in Methanol, mit sauren
Ionentauscherharzen versetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass in einer
Reaktionsstrecke (3) die Phasengrenzflächen der Mischung durch hohe bzw.
starke, dynamische Scherkräfte und/oder Turbulenzen vergrößert werden,
wobei die Veresterung unter hohem Druck beginnt und der Druck während der
Veresterung abgebaut wird, wobei der Druckverlust eine hohe
15 Phasengrenzfläche aufrecht hält und dass diese Reaktion in der
Reaktionsstrecke (3) bei hoher Temperatur durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck am
Beginn der Reaktionsstrecke (3) bei 2 bis 500 bar, insbesondere bei 50 bis 200
20 bar und ganz besonders zwischen 70 und 150 bar liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion
in der Reaktionsstrecke (3) bei einer Temperatur von 50 bis 300°C,
insbesondere bei 80 bis 150°C, durchgeführt wird.
25
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die hohen
Scherkräfte bzw. starken dynamischen Turbulenzen durch mechanische
Einbauten in der Reaktionsstrecke (3) erzeugt werden.
- 30 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die großen Phasengrenzflächen durch Ultraschall
erzeugt werden.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsstrecke (3) eine unturbulente Nachreaktionsstrecke (8) nachgeschaltet wird.
- 5 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der Nachreaktionsstrecke (8) ein Druck, vorzugsweise der Ausgangsdruck der Reaktionsstrecke (3) aufrechterhalten oder gegebenenfalls weiter abgebaut wird.
- 10 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachreaktionsstrecke (8) mit stark sauren Ionenaustauschern gefüllt wird.
- 15 9. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstrecke (3) ein mit gleichen oder verschieden großen Kugeln (7) gefülltes Rohr ist und/oder gegebenenfalls Einbauten wie Leitbleche, Propeller od. dgl. aufweist.
- 20 10. Anlage nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionsstrecke (3) ein Ultraschallgerät vorgesehen ist.
- 25 11. Anlage nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsstrecke (3) ein Erhitzer (5) vorgeschaltet und gegebenenfalls der Reaktionsstrecke (3) oder der Nachreaktionsstrecke (8) ein Kühler (10) nachgeschaltet ist.
- 30 12. Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zum Einbringen der Flüssigkeit in die Reaktionsstrecke (3) eine Pumpe, insbesondere eine Hochdruckpumpe (6), vorgesehen ist.

WO 03/087278

PCT/AT03/00101

-1/1-



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/AT 03/00101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11C3/00 C07C67/08 C07C69/533

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11C C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, FSTA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90 08127 A (DAVY MCKEE LONDON) 26 July 1990 (1990-07-26) * Seite 13, Absatz 2 - Seite 18, Absatz 2; Ansprüche 1, 4, 7, 9, 11, 12, 14, 18 und 19; Abbildungen 1-3 *	1-3, 6-9, 12
X	US 5 324 853 A (FONG SUN-TSUN ET AL) 28 June 1994 (1994-06-28) * Spalte 2, Zeilen 42-53; Spalte 11, Zeile 33 - Spalte 12, Zeile 3; Abbildungen 1 und 2 *	9
X	US 5 945 529 A (CORRIGAN PATRICK JOSEPH ET AL) 31 August 1999 (1999-08-31) * Spalte 3, Zeilen 1-19; Spalte 7, Zeile 21 - Spalte 10, Zeile 7; Spalte 10, Zeilen 37-52; Ansprüche 1, 10 und 12*	9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

*A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

*E' earlier document but published on or after the international filing date

*L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

*O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

*P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

*T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

*X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

*Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

*A' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 2003

Date of mailing of the international search report

04/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Georgopoulos, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/AT 03/00101

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 713 857 A (LUCKY LTD) 29 May 1996 (1996-05-29) * Spalte 1, Zeilen 7-19; Abbildung 1; Ansprüche 1, 4, 5 und 8 * ---	9, 12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199818 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1998-200910 XP002251804 -& JP 10 052634 A (CHISSO CORP), 24 February 1998 (1998-02-24) * siehe auch Abbildung 1 * abstract ---	9
X, P	WO 02 38529 A (WIMMER THEODOR ;ENERGEA UMWELTTECHNOLOGIE GMBH (AT)) 16 May 2002 (2002-05-16) * Seite 2, Zeile 27 - Seite 3, Zeile 12; Ansprüche 1, 2, 5 und 6 * -----	1, 3, 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 03/00101

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9008127	A	26-07-1990	AT 138904 T	15-06-1996
			AU 637595 B2	03-06-1993
			AU 4945990 A	13-08-1990
			BR 9007038 A	12-11-1991
			CA 2045548 A1	18-07-1990
			DE 69027304 D1	11-07-1996
			DE 69027304 T2	23-01-1997
			EP 0454719 A1	06-11-1991
			ES 2090123 T3	16-10-1996
			WO 9008127 A1	26-07-1990
			IN 175664 A1	05-08-1995
			JP 2921977 B2	19-07-1999
			JP 4504410 T	06-08-1992
			KR 142685 B1	15-07-1998
			NZ 232139 A	25-06-1991
			OA 9947 A	11-12-1995
			US 5536856 A	16-07-1996
			ZA 9000332 A	30-01-1991
US 5324853	A	28-06-1994	AU 675294 B2	30-01-1997
			AU 6032294 A	15-08-1994
			BR 9405659 A	14-11-1995
			CA 2154153 A1	04-08-1994
			CN 1118158 A , B	06-03-1996
			DE 69410988 D1	16-07-1998
			DE 69410988 T2	10-12-1998
			EP 0680463 A1	08-11-1995
			ES 2119172 T3	01-10-1998
			JP 8505879 T	25-06-1996
			SG 48306 A1	17-04-1998
			WO 9417028 A1	04-08-1994
US 5945529	A	31-08-1999	AT 242255 T	15-06-2003
			AU 731492 B2	29-03-2001
			AU 3666797 A	10-02-1998
			BR 9710736 A	17-08-1999
			CA 2261057 C	24-09-2002
			CN 1230193 A	29-09-1999
			DE 69722622 D1	10-07-2003
			EP 0912588 A1	06-05-1999
			HU 9904055 A2	28-04-2000
			JP 11514674 T	14-12-1999
			NO 990212 A	08-03-1999
			NZ 333710 A	29-09-2000
			TR 9900062 T2	21-04-1999
			WO 9803527 A1	29-01-1998
			ZA 9706418 A	04-02-1998
EP 0713857	A	29-05-1996	BR 9404740 A	31-12-1996
			CZ 9402895 A3	14-08-1996
			US 5645696 A	08-07-1997
			EP 0713857 A1	29-05-1996
			DE 69416313 D1	11-03-1999
			DE 69416313 T2	14-10-1999
JP 10052634	A	24-02-1998	NONE	
WO 0238529	A	16-05-2002	AT 410443 B	25-04-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 03/00101

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0238529	A	WO 0238529 A1	16-05-2002
		AT 18872000 A	15-09-2002
		AU 1363402 A	21-05-2002

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 03/00101

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11C3/00 C07C67/08 C07C69/533

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11C C07C

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, FSTA

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung; soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 90 08127 A (DAVY MCKEE LONDON) 26. Juli 1990 (1990-07-26) * Seite 13, Absatz 2 - Seite 18, Absatz 2; Ansprüche 1, 4, 7, 9, 11, 12, 14, 18 und 19; Abbildungen 1-3 *	1-3, 6-9, 12
X	US 5 324 853 A (FONG SUN-TSUN ET AL) 28. Juni 1994 (1994-06-28) * Spalte 2, Zeilen 42-53; Spalte 11, Zeile 33 - Spalte 12, Zeile 3; Abbildungen 1 und 2 *	9
X	US 5 945 529 A (CORRIGAN PATRICK JOSEPH ET AL) 31. August 1999 (1999-08-31) * Spalte 3, Zeilen 1-19; Spalte 7, Zeile 21 - Spalte 10, Zeile 7; Spalte 10, Zeilen 37-52; Ansprüche 1, 10 und 12*	9

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Georgopoulos, N

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 03/00101

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 713 857 A (LUCKY LTD) 29. Mai 1996 (1996-05-29) * Spalte 1, Zeilen 7-19; Abbildung 1; Ansprüche 1, 4, 5 und 8 *	9, 12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199818 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1998-200910 XP002251804 -& JP 10 052634 A (CHISSO CORP), 24. Februar 1998 (1998-02-24) * siehe auch Abbildung 1 * Zusammenfassung	9
X,P	WO 02 38529 A (WIMMER THEODOR ;ENERGEA UMWELTTECHNOLOGIE GMBH (AT)) 16. Mai 2002 (2002-05-16) * Seite 2, Zeile 27 - Seite 3, Zeile 12; Ansprüche 1, 2, 5 und 6 *	1,3,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/AT 03/00101

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9008127	A	26-07-1990	AT 138904 T 15-06-1996
			AU 637595 B2 03-06-1993
			AU 4945990 A 13-08-1990
			BR 9007038 A 12-11-1991
			CA 2045548 A1 18-07-1990
			DE 69027304 D1 11-07-1996
			DE 69027304 T2 23-01-1997
			EP 0454719 A1 06-11-1991
			ES 2090123 T3 16-10-1996
			WO 9008127 A1 26-07-1990
			IN 175664 A1 05-08-1995
			JP 2921977 B2 19-07-1999
			JP 4504410 T 06-08-1992
			KR 142685 B1 15-07-1998
			NZ 232139 A 25-06-1991
			OA 9947 A 11-12-1995
			US 5536856 A 16-07-1996
			ZA 9000332 A 30-01-1991
US 5324853	A	28-06-1994	AU 675294 B2 30-01-1997
			AU 6032294 A 15-08-1994
			BR 9405659 A 14-11-1995
			CA 2154153 A1 04-08-1994
			CN 1118158 A , B 06-03-1996
			DE 69410988 D1 16-07-1998
			DE 69410988 T2 10-12-1998
			EP 0680463 A1 08-11-1995
			ES 2119172 T3 01-10-1998
			JP 8505879 T 25-06-1996
			SG 48306 A1 17-04-1998
			WO 9417028 A1 04-08-1994
US 5945529	A	31-08-1999	AT 242255 T 15-06-2003
			AU 731492 B2 29-03-2001
			AU 3666797 A 10-02-1998
			BR 9710736 A 17-08-1999
			CA 2261057 C 24-09-2002
			CN 1230193 A 29-09-1999
			DE 69722622 D1 10-07-2003
			EP 0912588 A1 06-05-1999
			HU 9904055 A2 28-04-2000
			JP 11514674 T 14-12-1999
			NO 990212 A 08-03-1999
			NZ 333710 A 29-09-2000
			TR 9900062 T2 21-04-1999
			WO 9803527 A1 29-01-1998
			ZA 9706418 A 04-02-1998
EP 0713857	A	29-05-1996	BR 9404740 A 31-12-1996
			CZ 9402895 A3 14-08-1996
			US 5645696 A 08-07-1997
			EP 0713857 A1 29-05-1996
			DE 69416313 D1 11-03-1999
			DE 69416313 T2 14-10-1999
JP 10052634	A	24-02-1998	KEINE
WO 0238529	A	16-05-2002	AT 410443 B 25-04-2003

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 03/00101

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0238529 A		WO 0238529 A1	16-05-2002
		AT 18872000 A	15-09-2002
		AU 1363402 A	21-05-2002
<hr/>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.